

明 細 書

カーボンナノチューブの製造方法およびカーボンナノチューブ構造体 技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブの製造方法およびカーボンナノチューブ構造体、ならびに、カーボンナノチューブ構造体を用いた素子、配線に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブは、その理想的な一次元構造に起因する様々な特異的性質、たとえば、良伝導性、高電子、正孔移動度に加え、非弾性的な電子伝導やスピン伝導特性、力学的強度、光吸収や発光特性、熱伝導特性などによって、様々な工業的応用が期待されている物質である。

[0003] カーボンナノチューブの製造方法としては、現在、レーザーアブレーション法、化学気相堆積法など様々な製法が知られている。しかしながら、こうした既存の方法では、カーボンナノチューブの直径や長さを制御することが困難である。また、電子デバイスやセンサ、配線などの部品の一部としてカーボンナノチューブを利用する場合、所望の位置に所望の方向でカーボンナノチューブを配置することが重要な技術的課題となるが、上記従来技術は、こうした課題に対し有効な解を与えるものではない。

[0004] これらの問題点は、既存のカーボンナノチューブ成長法が、自己組織化的に作製した金属微粒子触媒を、気相中や基板上に任意に分散させて、それを成長核として使用することに由来する。カーボンナノチューブの直径や成長速度は、個々の触媒微粒子の大きさや形状などに依存して大きく変化する。その結果、任意に分散させた触媒では、必然的に成長条件に大きなばらつきが生じてしまい、生成されるカーボンナノチューブの形状、位置、配向にばらつきが生じるのである。

[0005] リソグラフィ手法を用い基板上に触媒微粒子をパターニングした場合でも、10nm以下の精度で触媒金属微粒子の形状を制御することは難しく、また、成長するカーボンナノチューブの配向についても制御は難しい。

[0006] ただし、直径100nm程度と、一般的なカーボンナノチューブに比べて非常に大きいグラファイト構造体については、形状の制御が可能である。特許文献1及び非特許

文献1によると、鉄原子を部分的もしくは全体に含むアモルファスカーボンを加熱することによって、鉄原子の触媒効果によってカーボン構造体をグラファイト化する方法が開示されている。この方法では多結晶のグラファイト構造を作製でき、またサイズ制御が可能とされている。

特許文献1:特開2003-238123号公報

非特許文献1:J. Fujita J. Vac. Sci. & Technol. B20, 2686 (2002)

発明の開示

- [0007] しかしながら、非特許文献1及び特許文献1の方法では、アモルファスカーボン構造体の最小加工寸法が約80nmと大きい。これは、構造体の作製に、集束イオンビームを用いた気相堆積法を用いているためである。その結果、作製できるグラファイト構造体も同様のサイズであり、かつ全体が不均質の多結晶体になっている。従って、カーボンナノチューブで期待される特性を持つ構造体を得ることは困難である。
- [0008] 均質なカーボンナノチューブが作製できない第一の原因は、アモルファスカーボンのグラファイト化過程で、構造体の中に多数の結晶成長サイトが生じるために、多結晶化してしまうことにある。また、第二の原因は、結晶成長サイトの大きさが、アモルファスカーボン構造体の大きさに比べて小さいことなどがある。
- [0009] 本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、所望の位置へ所望のサイズのカーボンナノチューブを形成する技術を提供することにある。
- [0010] また本発明の別の目的は、カーボンナノチューブの持つ特性を十分に引き出し、製造安定性にも優れる構造を提供することにある。
- [0011] 本発明によれば、炭素構造体中に触媒物質を導入し、該触媒物質を前記炭素構造体中で移動させ、その軌跡となる領域を結晶化してカーボンナノチューブを得る工程を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法が提供される。
- [0012] 本発明によれば、あらかじめ準備した炭素構造体中で触媒物質を移動させることによりカーボンナノチューブを得る。このため、炭素構造体のサイズや配向を制御することによりカーボンナノチューブのサイズや配向の方向を高精度に制御することができる。炭素構造体は、たとえばアモルファスカーボン等とすることができ、サイズや配向を容易に制御できる上、基板上の所望の位置に容易に形成することができる。した

がって、本発明によれば、所望の位置に所望のサイズ、配向にてカーボンナノチューブを形成することが可能となる。

[0013] 上記製造方法において、炭素構造体を基板上の所定の位置に固定した後、この炭素構造体を結晶化する前記工程を実施するようにしてもよい。こうすることにより、カーボンナノチューブを基板上の所望の位置に好適に形成することができる。

[0014] また本発明によれば、基板を準備する工程と、該基板の表面から離間した位置に炭素構造体を形成する工程と、触媒物質を前記炭素構造体中で移動させ、その軌跡となる領域を結晶化してカーボンナノチューブを得る工程とを含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法が提供される。

[0015] 本発明によれば、カーボンナノチューブと基板との相互作用によって生じる種々の問題を解消できる。たとえば、カーボンナノチューブと基板との間の寄生容量を効果的に低減することができる。このため、本発明によれば、カーボンナノチューブの有する特性を十分に引き出すことができる。また、この構造体は製造安定性にも優れており、所望の位置、形状に設けられたカーボンナノチューブを歩留まり良く得ることができる。

基板の表面から離間した位置に炭素構造体を形成する方法としては、種々の方法を用いることができる。たとえば、基板上にカーボンドットを設け、これを利用して炭素構造体を形成する方法が挙げられる。この場合、上記製造方法は以下のような構成とすることができる。すなわち、基板上に第一のカーボンドットおよび第二のカーボンドットを形成する工程と、前記第一のカーボンドットを起点としてアモルファスカーบอนを成長させ前記第二のカーボンドットへ到達させ、アモルファスカーบอนからなる線状の炭素構造体を形成する工程と、前記第一のカーボンドットまたは第二のカーボンドットから触媒物質を炭素構造体中に導入し、該触媒物質を炭素構造体に沿って移動させ、その軌跡となる領域を結晶化してカーボンナノチューブを得る工程を含む構成とすることができる。この構成によれば、第一のカーボンドットから第二のカーボンドットへアモルファスカーบอนを成長させるため、カーボンナノチューブの前駆体となる線状の炭素構造体を所望の位置に所望のサイズ、配向にて形成できる。この結果、カーボンナノチューブの位置、サイズおよび配向を高精度に制御できる。

- [0016] 本発明において、触媒物質を炭素構造体中で移動させる際、炭素構造体を加熱してもよい。また、この加熱により触媒物質を液状化するようにしてもよい。こうすることにより、カーボンナノチューブを製造安定性良く形成することができる。
- [0017] 本発明において、炭素構造体は線状構造体であり、触媒物質を炭素構造体に沿って移動させてもよい。この場合、触媒物質を触媒粒子とし、触媒粒子の直径が線状構造体の直径の0.5〜3倍である構成とすることができる。こうすることにより、炭素構造体のほぼ全域を効率良くカーボンナノチューブ化することができる。
- [0018] 本発明に係る製造方法は、様々な電子素子や配線等の構造に適用可能である。
- [0019] 本発明によれば、上記方法によりカーボンナノチューブ構造体を形成した後、カーボンナノチューブ構造体の両端にソース電極およびドレイン電極をそれぞれ形成するとともにゲート電極を形成する工程を含むことを特徴とするトランジスタの製造方法が提供される。
- [0020] また本発明によれば、カーボンナノチューブにより構成される配線構造の製造方法であって、上記方法によりカーボンナノチューブ構造体を形成する工程を含むことを特徴とする配線構造の製造方法が提供される。
- [0021] さらに本発明によれば、基板と、該基板の上部に設けられたカーボンナノチューブとを備え、前記カーボンナノチューブの全体が前記基板と離間して設けられていることを特徴とするカーボンナノチューブ構造体が提供される。
- [0022] また本発明によれば、基板と、該基板上に形成された第一のカーボンドットおよび第二のカーボンドットと、第一のカーボンドットおよび第二のカーボンドットの間を接続するカーボンナノチューブと、を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ構造体が提供される。第一または第二のカーボンドットは、たとえば芳香族炭化水素を含む構成とすることができる。ここで、カーボンナノチューブは基板と離間して形成することができる。
- [0023] これらの構造体は、製造安定性に優れており、所望の位置、形状に設けられたカーボンナノチューブを歩留まり良く得ることができる。
- [0024] また、上記構造体においてカーボンナノチューブを基板と離間して形成することにより、カーボンナノチューブと基板との相互作用によって生じる種々の問題を解消で

きる。たとえば、カーボンナノチューブと基板との間の寄生容量を効果的に低減することができる。このため、本発明によれば、カーボンナノチューブの有する特性を十分に引き出すことができる。また、この構造体は製造安定性にも優れており、所望の位置、形状に設けられたカーボンナノチューブを歩留まり良く得ることができる。

[0025] 本発明に係る構造体は、様々な電子素子や配線等の構造に適用可能である。たとえば、本発明によれば、上記カーボンナノチューブ構造体や、上記カーボンナノチューブ構造体を備える配線構造が提供される。

[0026] 本発明の活用例として以下のものが挙げられる。

[0027] 第一に、カーボンナノチューブを、チャネル、電極、配線などの電荷移動媒体に使用して動作する固体デバイス、例えば電界効果トランジスタ、バイポーラトランジスタ、ショットキー型ダイオード、発光素子、吸光素子、電子放出素子などが挙げられる。

[0028] 第二に、カーボンナノチューブの周期構造を利用する種々の素子、例えばグレーティング素子、フォトニック結晶、偏光素子、反射素子、吸収素子、光学フィルタなどの光学素子や、微細な物質を物理的にフィルタするための素子、周期構造に加えて電荷移動媒体としても利用する櫛形電極構造や、剣山型電極構造を有する素子などが挙げられる。

[0029] 第三に、カーボンナノチューブの機械的な機能を利用する種々の素子、例えば原子間力顕微鏡の短針や、カーボンナノチューブを機械的に動作させてスイッチ、センサ、共振器などとして利用する電気機械素子が挙げられる。

[0030] 第四に、上記の素子を複数組み合わせる素子や、システムなどが挙げられる。

図面の簡単な説明

[0031] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0032] [図1]本発明の第1の実施形態におけるカーボンナノチューブ作製方法を示す概略図である。

[図2]本発明の第1の実施形態におけるカーボンナノチューブ化反応の様子を示す概略図である。

[図3]本発明の第1の実施形態におけるカーボンナノチューブ化反応進行時の触媒の状態を示す概略図である。

[図4]本発明の第3の実施形態におけるカーボンナノチューブ作製方法を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0033] 本発明のカーボンナノチューブ作製方法では、まず目的のカーボンナノチューブの原型となるアモルファスカーボン構造体として、直径80nm以下の径もしくは幅を持つ、一元的な形状を有する構造体(線状構造体)を用いる。
- [0034] また、触媒金属には、前記アモルファスカーボン構造体に接していて、且つ目的の大きさに調整した微粒子を用いる。大きさは、アモルファスカーボン構造体の径に対して、同程度から最大2倍程度であることが好ましい。
- [0035] さらに、一つの一次元アモルファスカーボン構造体について、一つの触媒微粒子を用いてグラファイト化することが好ましい。
- [0036] 調整温度は、触媒微粒子が炭素との固溶体を形成し液体状になる温度を中心とするおよそ100℃の範囲とし、この中心温度は触媒として使用する金属元素の種類や、目的の微粒子径に応じて決定される。触媒金属として平均径20nmの鉄微粒子を用いる場合、およそ600℃である。
- [0037] アモルファスカーボン構造体から均質なカーボンナノチューブを作製する上で問題となる点は多結晶化である。この問題点を解決するには、まず結晶成長サイトの数を制限することが必要である。理想的には、既存のカーボンナノチューブ作製方法と同様に、一つの触媒微粒子を用いて一本のカーボンナノチューブを作製することが重要である。
- [0038] これには、アモルファスカーボン構造体の大きさと、触媒微粒子の大きさの関係を最適に保つことが重要である。つまり、触媒微粒子の大きさが小さすぎる場合、アモルファスカーボン構造体の中で、微粒子が不規則に動き回り、結果的に直線性が悪く、欠陥も多いナノチューブが形成されてしまう。また、結晶化されない領域も生じやすくなる。
- [0039] また、触媒微粒子が大きすぎる場合は、アモルファスカーボン構造体中を触媒微粒

子が効率的に入らない現象が生じやすくなる。従って、触媒微粒子の大きさは、アモルファスカーボン構造体の径に対して、好ましくは0.5〜3倍、より好ましくは同程度から最大2倍程度とすることで、効率よく均質なナノチューブ化を進行させることができる。

[0040] さらに、ナノチューブ化反応の過程においては、触媒微粒子は液体状であることが重要となる。アモルファスカーボンとグラファイトカーボンでは、液体状金属への溶解限界量が異なるため、選択的にアモルファスを取り込み、その結果、金属微粒子中で余剰となった炭素が析出する。

[0041] その結果、金属がグラファイト化する触媒効果を有している場合、金属触媒が自発的に移動しながら、アモルファスカーボンをグラファイト化する成長機構が実現する。この効果は、触媒金属微粒子の全体、もしくは例えば表面など一部が液体状になることで実現する。

[0042] また、触媒微粒子の融点は、微粒子径に反比例して低くなる。従って、5nmから20nm程度の微粒子を使用してナノチューブを作製する場合、400℃から600℃程度の低温で反応させることができる。

[0043] 次に図面を参照して本発明の実施形態について説明する。以下に述べる実施形態では、アモルファスカーボン構造物からの固相成長によって、均質なカーボンナノチューブを作製している。得られたカーボンナノチューブは、直径、長さ、位置、配向方向が高精度に制御されており、カーボンナノチューブの持つ、良伝導性、高移動度、非弾性電子及びスピン伝導性、力学的強度、良熱伝導性、光吸収や発光などの特性が十分に得られ、種々の機能素子への応用展開が可能である。

[0044] 以下、特にことわりがない限りカーボンナノチューブとは、多層カーボンナノチューブを指すものとする。

[0045] (第一の実施形態)

本実施形態に係るカーボンナノチューブの製造方法について説明する。

[0046] まず、カーボンナノチューブを形成する基板に、触媒となる金属微粒子を配置する。基板の材料に特に制限はなく、シリコン等、目的に応じて種々の材料を選択することができる。

- [0047] 触媒となる金属には、グラファイト化反応の活性が高いFe、Ni、Co、Cr、Moなどの金属を選択できる。またこれらの金属を少なくとも一つ含む合金を用いることができる。たとえば、上記金属とグラファイト化反応の活性の無い金属との合金であっても、FePt合金や、NiCu合金などのように、Fe、Ni単体の場合よりも活性が高くなる場合があるので効果的である。また、ほぼ種々の金属との合金について微粒子の融点が下がる効果を得ることができるので効果的である。
- [0048] 金属微粒子の作製方法については、一般に気相法や液相法、または固相法と呼ばれる方法で作製した微粒子を作製することができる。気相法とは、化学気相析出法、レーザーアブレーション法、熔融金属を気相に噴霧し微粒子化するアトマイズ法などを指す。また、液相法とは、pH調整によって微粒子を析出、沈殿させる方法、金属含有分子のクラスターを作製する方法、溶液に分散するコロイドや、ミセルを用いて微粒子を作製する方法などを指す。
- [0049] 本実施形態では、固相法の一つである固相晶析法を用いる。この方法の利点は、晶析を起こさせる固相の反応場を、予めリソグラフィ手法などによりパターンニングしておくことによって、微粒子が生成する領域、微粒子サイズを非常によく制御できる点である。
- [0050] 具体的には、集束イオンビーム励起化学気相堆積法や、電子ビーム励起化学気相堆積法を用いる。これらの方法を用いて、目的の金属種を含むアモルファスカーボンのドットを作製する。作製手順は、以下のとおりである。
- [0051] 気相堆積法の原料には、炭素源としては、芳香族炭化水素、特に縮合環を含む芳香族炭化水素が好ましく用いられる。また、室温においては固体で、50℃以上に加熱することによって、 10^{-6} Pa以上の蒸気圧を示す芳香族炭化水素を用いることが好ましい。具体的には、フェナントレンやピレンなどである。また、金属源としては同様に室温において固体で50℃以上に加熱することによって、 10^{-5} Pa以上の蒸気圧を示す金属含有化合物を用いる。たとえば、メタロセンなどである。本実施形態では、炭素源にフェナントレン、金属源に鉄メタロセンであるフェロセンを用いた。
- [0052] それぞれの原料は、加温機構が付いたリザーバに入れられ、同じく加温機構を有するノズルを用いて真空中の成長室に導入する。典型的なリザーバの温度は、フェ

ナントレン80℃、フェロセン65℃である。

- [0053] 励起ビームには、30keV加速のGa⁺イオンビームを用いた。ビーム電流は1pA、焦点におけるビーム幅は7nm程度である。各原料物質はリザーバで昇華し、そのガスを基板に吹き付けながらイオンビームを照射することで、ビーム照射点を中心に40nmの範囲内に堆積物が生成する。
- [0054] この時、各原料独立の成長速度は、それぞれ入射イオンあたりおよそ50Å³と8Å³である。また、フェロセン原料を用いた堆積物中の炭素に対する鉄含有量は、およそ分子中の原子数比に対応することから、体積比に換算するとおよそ12%となる。
- [0055] また、堆積物はアモルファスカーボン中に鉄が、原子状もしくは5nm以下の微粒子の状態で一様に分散していることが、高分解能透過型電子顕微鏡の観察結果から明らかである。
- [0056] たとえば、これらの原料を同時供給することによって、およそ成長速度比に対応して各原料による堆積物が生成し、鉄の含有量はおよそ1体積%程度となる。鉄の含有量は、各リザーバの温度を変えることで、最適に調節することができる。また、成長用の原料を逐次切り替えることによっても、鉄含有量を調節することができる。
- [0057] 本実施形態では、カーボンナノチューブの作製を行う基板である酸化シリコン基板1の、さらにカーボンナノチューブを配置する末端の位置に、まずフェナントレンを用いて4秒照射し、径100nm、高さ120nmのドット2を得た。さらに同じ場所にフェロセンを用いて2秒成長を行い厚さ約20nmの鉄含有カーボン膜3を得た。次に、前記のドットから500nm離れた場所に、フェナントレンのみを用いて、同様の径100nm、高さ100nmのドット4を作製した(図1A)。
- [0058] さらに、真空中600℃において5分間熱処理し、徐冷した後、走査電子顕微鏡にてドット2を観察すると、フェロセンを用いて堆積を施したドットの表層に10〜15nmのコントラストの異なる微粒子5が生成されていることが確認された。微粒子は、鉄、鉄炭化物もしくは鉄酸化物からなるものである(図1B)。なお、真空アニール終了後、必要に応じて高温状態のまま酸素を導入したり、または酸素プラズマ処理を行ったりすることで、表層のカーボン膜を除去してもよい。加熱処理の温度は、作製する微粒子のサイズによって調節することが可能である。たとえば、より大きな40nm程度の微粒子

を作製したい場合、加熱温度を上げて700℃程度とすればよい。また、10nm以下の微粒子を作製する場合は、逆に550℃程度に下げると良い。また、微粒子のサイズ、密度は加熱時間、含有鉄原子の濃度を調整することによっても可能である。

[0059] 続けて、電子ビーム気相堆積を行うため、走査電子顕微鏡の観察室にフェナントレンを導入した。フェナントレンを導入する方法としては、第一に前述の集束イオンビーム化学気相堆積法と同様にガスノズルを用いて吹き付ける方法、第二にフェナントレンを吸着させた基板や、多孔質物質などを試料近傍に導入する方法などがある。フェナントレンは室温での蒸気圧が低く、つまり室温では物質表面に吸着しやすい性質を持っているので、第二の方法に適した物質である。

[0060] 本実施形態では第二の方法を用い、1mg以下のフェナントレンを $3 \times 3 \text{ mm}^2$ のシリコン基板に付着させ導入した。導入前後の、真空度の変化は $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下であった。

[0061] 次に、インレンズ型高分解能電子顕微鏡のプローブビーム(加速電圧15keV、ビーム電流60pA、ビーム径2nm以下)を用いて、鉄含有微粒子の内の一つを始点に、フェナントレンのみで作製したドットに向かって、約200nm毎分のスピードで、電子ビームをスキャンした。

[0062] 終点のドットへの到達は、電子ビーム照射に伴い発生する二次電子の放出量をモニターすることで確認できる。この場合、終点のドットは突起物であるために周辺部より、二次電子放出が多い。この特徴から、終点への到達を確認した。電子ビームのスキャン終了後、始点、終点のドットに橋渡しをするように、太さ10nmのアモルファスカーボン製のワイア6が形成されたことを確認した(図1C)。

[0063] この試料を、さらに650℃で15分加熱した結果、微粒子5はドット4側へ移動し、これに伴って、アモルファスカーボン製のワイア6が結晶化する。透過型電子顕微鏡により観察した結果、太さ13nm程度の多層カーボンナノチューブ7が形成されていることが確認された(図1D)。このカーボンナノチューブは、基板から離間し、基板と略平行に伸長した形態を有していた。

[0064] 電子ビーム励起堆積法によって作製できるアモルファスカーボン製のワイアは、約2nm径の電子ビームを用いた場合最小5nm程度である。従って、より細い電子ビーム

を用いることで、最小3〜4nmのアモルファスカーボンワイアの作製が可能である。さらに、酸素プラズマ処理などによって、ワイアを細らせる加工が可能であるので、この場合最小1nmのアモルファスカーボンワイアの作製も可能であると思われる。この場合、ナノチューブ化によって単層のカーボンナノチューブが生成するものと思われる。

- [0065] アモルファスカーボンワイアを基板に接しない形でロッドを作製する利点は、基板からのビームの後方散乱電子による堆積を低減でき、より細かいアモルファスカーボンワイアを作製できること、さらに基板と金属微粒子の反応などを低減して効率よくナノチューブ化を進行できるなどの利点がある。
- [0066] 次に、ナノチューブ化反応が進行する原理を図2、図3を用いて説明する。
- [0067] まず、図2Aにおいて、基板はフェロセンを用いて作製した鉄含有アモルファスカーボン層を熱処理することで作製したものである。熱処理の結果、鉄原子が凝集し微粒子11を形成している。また、アモルファスカーボンは鉄の触媒効果によって多結晶グラファイト12に変化している。
- [0068] グラファイト化を起こす原因は、非平衡状態で形成されるアモルファス相は一般に準安定状態であるために、熱処理と鉄の触媒効果によって、安定相であるグラファイト相に変化するためである。
- [0069] さらに図2Aでは、本実施形態の手順に基づいて、微粒子11に接するアモルファスカーボンロッド13が作製してある。
- [0070] この基板を改めて加熱すると、鉄微粒子が溶解し液体状となる。図3は鉄-炭素の二元系の相図を簡略化して表記したものである。鉄、コバルト、ニッケルなどの金属は、概ね同様の相図を示す。バルクでは、鉄-炭素は約1150℃以上から液相となるが、10nm程度の微粒子になることによって、実効的な融点は600℃程度まで下がっていると考えられる。
- [0071] 鉄微粒子が液体になった状態を、図3中のAで示す。溶解した鉄微粒子は、周囲に存在する炭素を取り込み始め、相図上の矢印で示すように境界線を超えて液相とグラファイト相の混相領域へ入る。通常アモルファスなどの準安定相の凝固点は、結晶の凝固点より低くなり、相図中の点線で示すような曲線を示す。従って、アモルファ

スカーボン相は、微粒子がこの曲線にたどりつくまで選択的に取り込まれる。またこの時、溶解熱によって、微粒子の温度は若干上昇する。

[0072] アモルファスカーボンの取り込みは、微粒子11とアモルファスカーボンロッド13が接する界面14(図2A)で起こる。この過程に従って、微粒子11とアモルファスカーボン相の界面は図2A中右方向へ引っ張られる。

[0073] 同時に、微粒子11の図中左側の界面15ではグラファイトカーボン相16の析出が起きる(図2B)。これは、鉄の触媒効果によってグラファイト相の析出はほとんどエネルギー障壁無しで起きること、微粒子はアモルファス層の取り込みによって、グラファイト相の固溶限界以上に炭素を取り込んでいること、さらに微粒子はアモルファスカーボン相に進出する方向に動く力が働いていることなどを考慮すれば容易に理解できる。

[0074] その結果、図2Bに示すように、微粒子を溶解させ、同時に微粒子がアモルファスカーボンに接する領域を制限することで、その方向にのみ微粒子を自発的に移動させることができ、結果的にカーボンナノチューブが生成される。つまり、本発明の原理によれば、作製するカーボンナノチューブは、元のアモルファスカーボンの形状によって決定される。

[0075] 従って、アモルファスカーボン構造体の形状を制御することによって、カーボンナノチューブの太さ、長さ、位置、方向の制御が可能となる。さらに、より複雑な形状、例えば任意の位置で折れ曲がった構造や、任意の曲率を有する構造、これらの変形が周期的に生じる構造の作製が可能である。また、これらの構造は、基板に平行な平面上だけでなく、基板に垂直な方向にも広げて設計することができる。

[0076] 本実施形態で示したカーボンナノチューブ構造体およびその製造方法は、以下の特徴を有する。

[0077] 第一に、従来気相成長法によって作製していたカーボンナノチューブを、固相成長させることで、成長する領域を予め制限することが可能であり、その結果、長さ、直径、位置、方向など、カーボンナノチューブを用いたデバイス作製に必要なパラメータを良く制御できる。

[0078] 第二に、液体化した触媒金属へのアモルファス相炭素とグラファイト相炭素の溶解

限界の差、及び各相の自由エネルギーの差を利用して、触媒金属をアモルファス相からグラファイト相へ不可逆的な反応が進む方向へ自発的に移動させることによって、効果的にナノチューブ化反応を進行させることができる。

[0079] 第三に、アモルファスの構造体と、触媒金属微粒子の数、サイズの関係性を最適に制御することで、効果的にカーボンナノチューブの固相成長を進行させることができる。

[0080] 第四に、20nm以下のサイズの触媒微粒子を用いること、炭素を含む多元系金属微粒子を用いることで、成長温度600℃以下のカーボンナノチューブ成長方法を提供できる。

[0081] 本実施形態で得られたカーボンナノチューブ構造体は、種々の電子素子や配線構造等に適用できる。たとえば、図1Dに示した構造体を複数連結することにより、ナノ配線構造を得ることができる。あるいは、基板上に所定の形状にパターンニングして形成されたアモルファスカーボンをカーボンナノチューブ化することにより、ナノ配線構造を得ることができる。

[0082] (第二の実施形態)

本実施形態は、金属触媒微粒子の作製において、リソグラフィ手法によるパターンニングを行う作製方法である。従って、よりカーボンナノチューブ及びそれを含むデバイスの大量生産に適する作製方法に関する。

[0083] まず、カーボンナノチューブの作製を行う基板の、さらにカーボンナノチューブを配置する末端の位置に、ポジレジストのウィンドウを作製する。例えば、PMMA/Ge/PMMAなどの三層レジストプロセスを用いれば、10nm径のウィンドウが容易に作製できる。

[0084] さらに、基板全面に触媒金属を約1nm蒸着し、必要部分以外をリフトオフによって除去することで、目的の位置のみに鉄薄膜が配置され、さらに、基板を600℃程度に加熱することで、1〜5nm径の金属触媒微粒子の作製が可能である。

[0085] また、液相法、固相法などで作製した金属微粒子を、レジスト膜を浸食しない溶剤に分散させて全体に塗布することもできる。その後、必要部分以外をリフトオフによって除去すれば、加熱処理無しで、微粒子を得ることができる。さらに、微粒子径の制御性が良い等の利点がある。

- [0086] その他、直接ネガレジストを用いて微粒子をパターニングすることができる。カリックスアレンレジストなどの高分解能ネガ型レジストに、液相法、固相法などで作製した金属微粒子や、金属を含む有機分子を混入することで、通常のレジストによるドットパターン作製手順によって、金属含有のアモルファスカーボンのパターンを形成することができる。つまり、炭素構造体をレジストパターンとすることができる。
- [0087] 以上の手順によって、金属微粒子をパターニングすることによって、集束イオンビームを使うプロセスに比べて、パターニングの位置精度、微粒子のサイズ制御、コスト、スループットなどの面で大きな利点を得ることができる。
- [0088] (第三の実施形態)
本実施形態について、図4を参照して詳細に説明する。
- [0089] 本実施形態は、ナノチューブ化するアモルファスカーボンの作製において、リソグラフィ手法によるパターニングを行う作製方法である。従って、よりカーボンナノチューブ及びそれを含むデバイスの大量生産に適する作製方法である。
- [0090] まず、第一の実施形態または第二の実施形態に記載の方法で、約8nm径の触媒金属微粒子22をパターニングした基板21を作製する。基板21には、酸化シリコンを用いる(図4A)。
- [0091] 次に、カリックスアレンや、ポリメチルスチレンなどの、有機の高解像度ネガ型レジスト膜を作製する。さらに、微粒子22を覆うような一次元領域を露光し、現像を経て一次元構造23を作製する。本実施形態では、クロロメチル化カリックスアレンを用いた電子ビーム露光により、高さ5nm、幅7nm、長さ200nmのアモルファスカーボンワイアを作製する。さらに、第一の実施の形態に記載の方法でナノチューブ化を施す(図4B)。
- [0092] 次に、本出願人による特開2003-17508号公報などの方法を用いて、ゲート絶縁膜24の作製(図4C)、ソース電極25、ドレイン電極27およびゲート電極26の作製(図4D)を経ることで、カーボンナノチューブをチャンネルに用いた電界効果トランジスタを作製することができる。
- [0093] ソース電極25およびドレイン電極27は金属により構成する。たとえば、金、銀、白金、チタン、炭化チタン、タングステン、アルミニウム、モリブデン、クロムなどを用いれ

ばよい。ソース電極25やドレイン電極27をカーボンナノチューブの先端に取りつけてもよいし、側面に取りつけてもよい。また電極形成の際に、よりよい電氣的接続を目的として300℃〜1000℃の範囲の熱処理を行ってもよい。

[0094] ゲート電極26は、カーボンナノチューブの上に直接形成してもかまわないが薄い絶縁膜を介してゲート電極を形成してもよい。絶縁膜としては、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、酸化チタン、フッ化カルシウムなどの無機材料、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド、テフロン(TM)などの高分子材料、アミノプロピルエトキシシランなどの自己組織化分子膜などを用いればよい。カーボンナノチューブの側面にはダングリングボンドがないため化学的に不活性であり、絶縁体の選択には自由度がある。

[0095] ゲート電極26の構成材料は導体を用いればよい。例えば、金、銀、白金、チタン、炭化チタン、窒化チタン、タングステン、ケイ化タングステン、窒化タングステン、アルミニウム、モリブデン、クロム、多結晶シリコン、あるいはその組み合わせであればよい。また、カーボンナノチューブをゲート電極として用いてもよい。その場合、非常に短いゲート長が得られる。ゲート電極として使用するカーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、金属内包カーボンナノチューブでよい。金属性のカーボンナノチューブが好ましい。

[0096] 本実施形態に係るトランジスタにおいては、設計通りの位置、サイズ、配向にてカーボンナノチューブが形成される。このため、カーボンナノチューブの特性が安定的に発現し、素子性能の安定したトランジスタが得られる。

[0097] なお、本実施形態においては電界効果トランジスタを例に挙げて説明したが、本発明を単電子トランジスタに適用することもできる。

[0098] 以上、本発明を実施の形態をもとに説明した。この実施の形態は例示であり、様々な変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

[0099] たとえば上記実施の形態では多層カーボンナノチューブを例に挙げて説明したが、単層カーボンナノチューブを用いることもできる。

[0100] また、Si、Ge、GaAs、GaP、InAs、InP、InGaAs、InGaAsPなどのIV族、III-V

族の半導体材料についても、細線状に加工した固体原料パターンに沿って熔融金属触媒を用いた固相成長が可能であることは、半導体結晶性細線とカーボンナノチューブの成長メカニズムの類似性からも明らかである。

請求の範囲

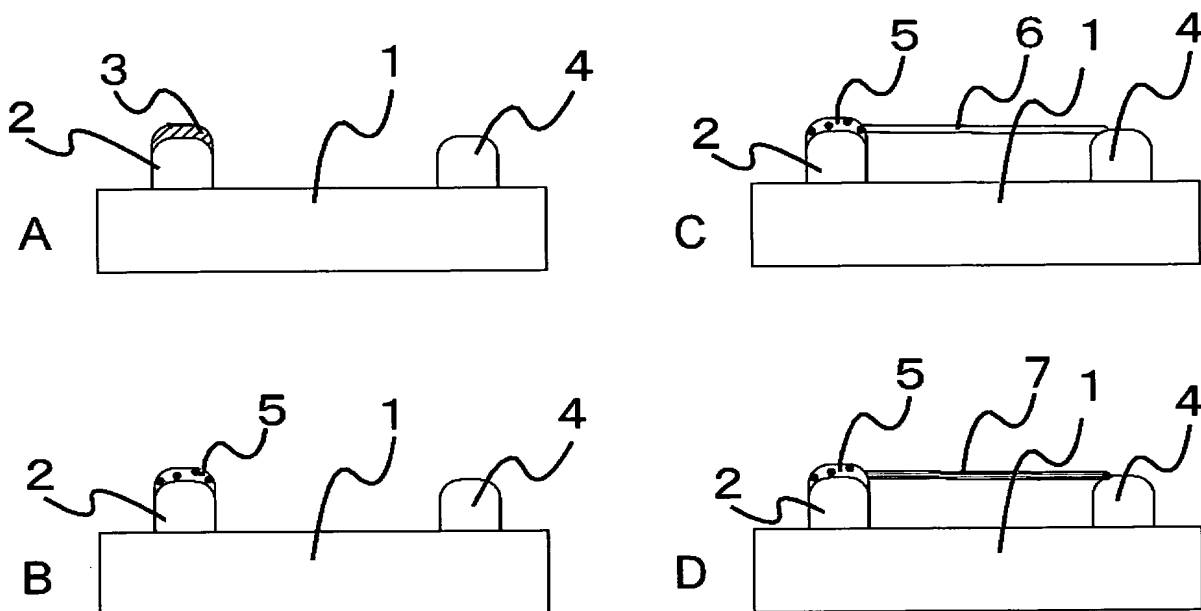
- [1] 炭素構造体中に触媒物質を導入し、該触媒物質を前記炭素構造体中で移動させ、その軌跡となる領域を結晶化してカーボンナノチューブを得る工程を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [2] 請求の範囲第1項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記炭素構造体を基板上の所定の位置に固定した後、前記炭素構造体を結晶化する前記工程を実施することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [3] 請求の範囲第1項または第2項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記触媒物質を炭素構造体中で移動させる際、前記炭素構造体を加熱することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [4] 請求の範囲第3項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記炭素構造体を加熱することにより前記触媒物質の少なくとも一部を液状化することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [5] 請求の範囲第1項乃至第4項いずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記炭素構造体を、荷電粒子線を励起源として用いる気相堆積法により作成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [6] 請求の範囲第1項乃至第4項いずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記炭素構造体を、芳香族炭化水素化合物を原料として用いる気相堆積法により作成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [7] 請求の範囲第1項乃至第6項いずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記炭素構造体は、レジストパターンであることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [8] 請求の範囲第1項乃至第7項いずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法において、

前記炭素構造体は線状構造体であり、前記触媒物質を前記炭素構造体に沿って移動させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

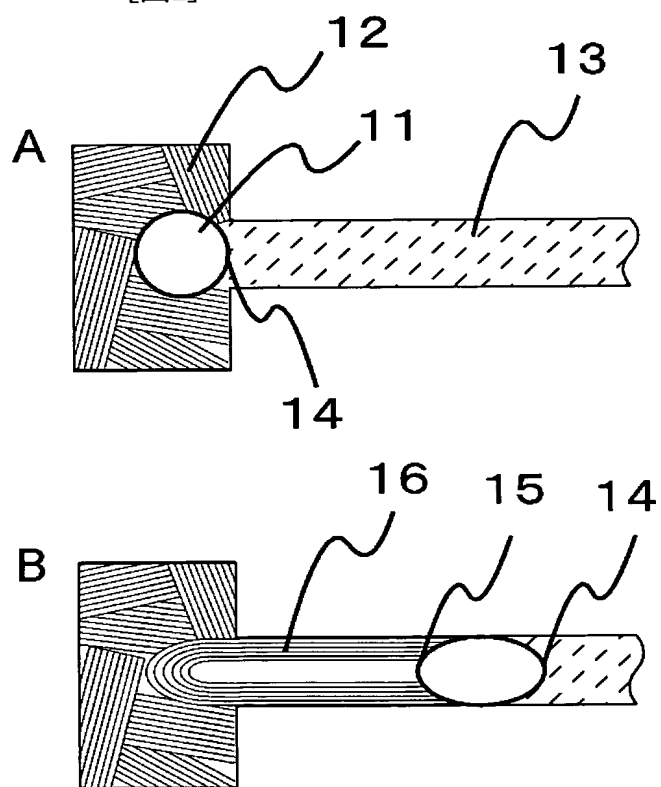
- [9] 請求の範囲第8項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記触媒物質は触媒粒子であって、該触媒粒子の直径が前記線状構造体の直径の0.5〜3倍であることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [10] 基板を準備する工程と、
該基板の表面から離間した位置に炭素構造体を形成する工程と、
触媒物質を前記炭素構造体中で移動させ、その軌跡となる領域を結晶化してカーボンナノチューブを得る工程とを含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [11] 請求の範囲第10項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記触媒物質を炭素構造体中で移動させる際、前記炭素構造体を加熱することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [12] 請求の範囲第11項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記炭素構造体を加熱することにより前記触媒物質の少なくとも一部を液化化することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [13] 請求の範囲第10項乃至第12項いずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記炭素構造体を、荷電粒子線を励起源として用いる気相堆積法により作製することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [14] 請求の範囲第10項乃至第12項いずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記炭素構造体を、芳香族炭化水素化合物を原料として用いる気相堆積法により作製することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
- [15] 請求の範囲第10項乃至第14項いずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法において、
前記炭素構造体は、レジストパターンであることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

- [16] 請求の範囲第1項乃至第15項いずれかに記載の方法によりカーボンナノチューブ構造体を形成した後、前記カーボンナノチューブ構造体の両端にソース電極およびドレイン電極をそれぞれ形成するとともにゲート電極を形成する工程を含むことを特徴とするトランジスタの製造方法。
- [17] カーボンナノチューブにより構成される配線構造の製造方法であって、請求の範囲第1項乃至第15項いずれかに記載の方法によりカーボンナノチューブ構造体を形成する工程を含むことを特徴とする配線構造の製造方法。
- [18] 基板と、該基板の上部に設けられたカーボンナノチューブとを備え、前記カーボンナノチューブの全体が前記基板と離間して設けられていることを特徴とするカーボンナノチューブ構造体。
- [19] 基板と、
該基板上に形成された第一のカーボンドットおよび第二のカーボンドットと、
前記第一のカーボンドットおよび第二のカーボンドットの間を接続するカーボンナノチューブと、
を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ構造体。
- [20] 請求の範囲第19項に記載のカーボンナノチューブ構造体において、
前記第一のカーボンドットまたは第二のカーボンドットは、芳香族炭化水素を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ構造体。
- [21] 請求の範囲第19項または第20項に記載のカーボンナノチューブ構造体において、
前記カーボンナノチューブは、前記基板と離間して形成されていることを特徴とするカーボンナノチューブ構造体。
- [22] 請求の範囲第18項乃至第21項いずれかに記載のカーボンナノチューブ構造体を備えることを特徴とするトランジスタ。
- [23] 請求の範囲第18項乃至第21項いずれかに記載のカーボンナノチューブ構造体を備えることを特徴とする配線構造。

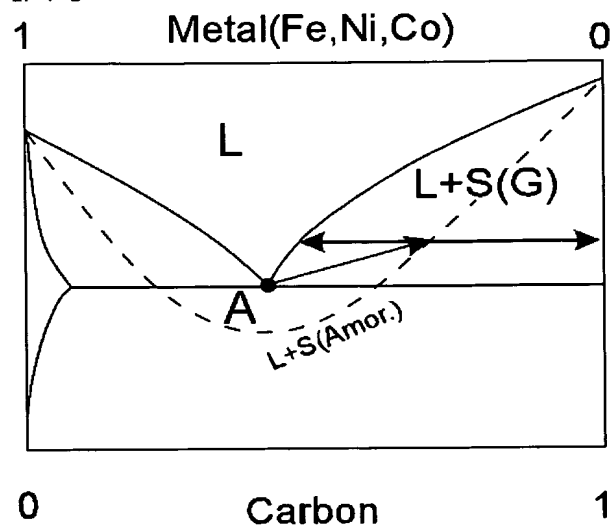
[[図1]]



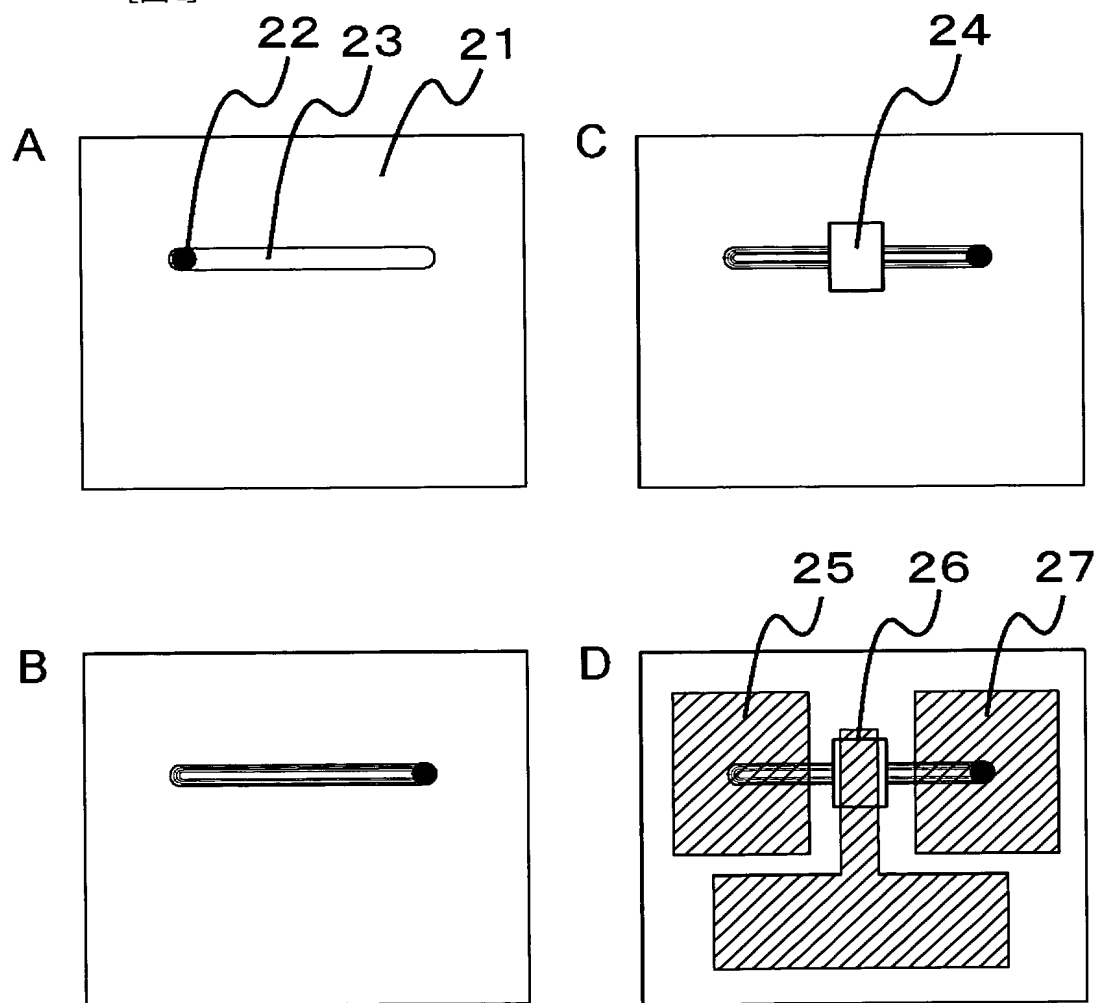
[[図2]]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02, C23C16/48, H01L29/06, H01L29/786, H01L21/3205, H01L21/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, C23C16/48, H01L29/06, H01L29/786, H01L21/3205, H01L21/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WEB OF SCIENCE, JOIS [nanotube, transistor]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-238123 A (NEC Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), Par. No. [0042] (Family: none)	1-6, 8, 9, 16, 17 7, 10-15
X A	Yoshikazu HOMMA, et al., Growth of suspended carbon nanotube networks on 100-nm-scale silicon pillars, APPL.PHYS.LETT., 16 September, 2002 (16.09.02), Vol.81, No.12, pages 2261 to 2263	18, 19, 21, 23 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 December, 2004 (13.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013851

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Seizo KINOSHITA et al., "Ichi Seigyo Seicho Carbon Nanotube ni yoru Shitsuon Coulomb Blockade", The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Gijutsu Kenkyu Hokoku, 29 January, 2002 (29.01.02), Vol.101, No.618, pages 47 to 52	18,22
A	J. FUJITA et al., Graphitization of Fe-doped amorphous carbon pillaras grown by focused-ion-beam-induced chemical-vapor deposition, J.Vac.Sci.Technol.B, 2002, November/December Vol.20, No.6, pages 2686 to 2689	1-23
A	JP 2003-017508 A (NEC Corp.), 17 January, 2003 (17.01.03), Full text & EP 1411554 A1	22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01B31/02, C23C16/48, H01L29/06, H01L29/786, H01L21/3205, H01L21/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01B31/02, C23C16/48, H01L29/06, H01L29/786, H01L21/3205, H01L21/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WEB OF SCIENCE, JOIS [nanotube, transistor]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-238123 A (日本電気株式会社) 2003. 08. 27, [0042]段落 (ファミリーなし)	1-6, 8, 9, 16, 17 7, 10-15
X A	YOSHIKAZU HOMMA, et al., Growth of suspended carbon nanotube networks on 100-nm-scale silicon pillars, APPL. PHYS. LETT., 2002. 09. 16, Vol. 81, No. 12, p. 2261-2263	18, 19, 21, 23 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 12. 2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 直裕

4 G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	木下誠三, 外4名, 位置制御成長カーボンナノチューブによる室温 クーロンプロッセイド, 電子情報通信学会技術研究報告, 2002.01.29, Vol.101, No.618, p.47-52	18, 22
A	J. FUJITA et al, Graphitization of Fe-doped amorphous carbon pillars grown by focused-ion-beam-induced chemical-vapor deposition, J. Vac. Sci. Technol. B, 2002, Nov/Dec Vol. 20, No. 6, p. 2686-2689	1-23
A	JP 2003-017508 A (日本電気株式会社) 2003.01.17, 全文 & EP 1411554 A1	22